

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-041378

(43)Date of publication of application : 09.02.1990

(51)Int.Cl.

C09D133/16

(21)Application number : 63-192210

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 01.08.1988

(72)Inventor : OZAKI ITARU
SHIN MIKIO
FUKUDA TADANORI

(54) FLUORING-CONTAINING COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition having excellent weather resistance, water repellency, stain resistance and low frictional properties consisting essentially of a copolymer comprising specific two kinds of (meth)acrylic acid esters and a vinyl monomer containing an unsaturated group at the end.

CONSTITUTION: The aimed composition consisting essentially of a copolymer comprising (A) 3-30wt.% (meth)acrylic acid esters shown by the formula (R_f is $\geq 10F$ fluoroalkyl or perfluoroalkyl-containing substituent group; n is 1 or 2; R is H or methyl), (B) 20-60wt.% 5-25C alicyclic alkyl group-containing (meth) acrylic acid esters and (C) 10-77wt.% vinyl monomer (e.g., styrene or vinyl acetate) containing an unsaturated group at the end. Further the composition preferably comprises (D) 3-30wt.% functional group-containing vinyl monomer in the copolymer and a crosslinking agent capable of being reacted with the functional group.



⑫ 公開特許公報(A) 平2-41378

⑬ Int. Cl.⁵
C 09 D 133/16識別記号
PFY庁内整理番号
7311-4J

⑭ 公開 平成2年(1990)2月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 フッ素含有被覆組成物

⑯ 特 願 昭63-192210

⑰ 出 願 昭63(1988)8月1日

⑱ 発 明 者 尾 崎 格 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑲ 発 明 者 新 幹 雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

⑳ 発 明 者 福 田 忠 則 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

㉑ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明細書

1. 発明の名称

フッ素含有被覆組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記(a)、(b)、(c)の単量体成分から構成される共重合体を主成分としてなるフッ素含有被覆組成物。

(a) 一般式 $Rf(CH_2)_nOCOCH=CH_2$ で表される(メタ)アクリル酸エステル
3~30重量%

(Rfはフッ素原子の数が10以上のフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキル基含有の置換基であり、nは1または2、Rは水素またはメチル基を示す。)

(b) 炭素数5~25の脂環族アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル

20~60重量%

(c) 末端に不飽和基を有するビニル単量体

10~77重量%

(2) 請求項(1)において、官能基含有ビニル単量

体を共重合体中3~30重量%の割合で含有し、かつ該官能基と反応し得る架橋剤とを含有してなることを特徴とするフッ素含有被覆組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、耐候性、撥水性、耐汚染性、低摩擦性に優れた被膜を形成する被覆組成物に関するものである。

[従来の技術]

従来、耐候性、撥水性、耐汚染性に優れ、有機溶剤に可溶な塗料用樹脂として、フッ素含有樹脂が用いられ、特公昭50-29730号公報や特開昭58-34866号公報などに示されている。また、特開昭60-187921号にはマクロモノマを使用したフッ素系グラフトポリマが明示されている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、かかる従来の技術においては、水分を吸収することによって加水分解が起こり、耐久性が不充分であるといった問題点を有していた。

本発明は、吸水率が低く、耐水性に優れるために、長期に渡って耐候性などを維持することができる、耐久性に優れたフッ素含有被覆組成物を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記目的を達成するために下記の構成を有する。

「下記(a)、(b)、(c)の単量体成分から構成される共重合体を主成分としてなるフッ素含有被覆組成物。

(a) 一般式 $R_f(CH_2)_nOCOCR=CH_2$ で表される(メタ)アクリル酸エステル 3~30重量%

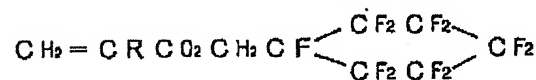
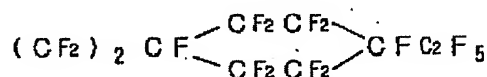
(R_f はフッ素原子の数が10以上のフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキル基含有の置換基であり、 n は1または2、 R は水素またはメチル基を示す。)

(b) 炭素数5~25の脂環族アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル 20~60重量%

$CH_2=CRCO_2(CH_2)_2NR'CO_2F_{15}$
(R' は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す)

$CH_2=CRCO_2(CH_2)_2R_f$
(R_f は、 $C_8F_{13} \sim C_{12}F_{25}$ を示す)

$CH_2=CRCO_2(CH_2)_2NCH_3SO_2$



$CH_2=CRCO_2CH_2CHOHCH_2C_8F_{17}$

$CH_2=CRCO_2(CH_2)_2NCH_3CO(CF_2CF_2O)_3C_2F_5$

ここで R_f のフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキル基においてフッ素原子の数が10以上のものを用いることによって、膜厚方向にフッ素の濃度分布をもった被膜を形成し、被膜表面のフッ素濃度は高く、内部の方はフッ素濃度が低くなるという効果を有する。特に R_f のフッ素原

(c) 末端に不飽和基を有するビニル単量体

10~77重量%

本発明において(a)成分として使用されるフッ素含有共重合体の単量体成分は、一般式 $R_f(CH_2)_nOCOCR=CH_2$ で表され、 R_f はフッ素原子の数が10以上のフルオロアルキル基またはパーフルオロアルキル基、 n は1または2、 R は水素またはメチル基であることが必要である。具体的には次のような高級フルオロアルキル(メタ)アクリレートである。

$CH_2=CRCO_2(CH_2)_mC_nF_{2n+1}$

(m は1または2、 n は5~12の整数を示す)

$CH_2=CRCO_2CH_2O(CF_2)_2OC_nF_{2n+1}$

(n は3~4の整数を示す)

$CH_2=CRCO_2CH_2(CF_2)_mH$

(m は6~14の偶数を示す。)

$CH_2=CRCO_2(CH_2)_2OCO-C_6H_4-OC_8F_{17}$

$CH_2=CRCO_2(CH_2)_mNR'SO_2C_8F_{17}$

(m は1~10の整数を示す。 R' は炭素数1~4のアルキル基を示す。)

子の数が12~30の範囲において、きわめて優れた効果を発揮する。

フッ素濃度を知る手段としては、同一条件で接触角を測定した場合、フッ素濃度が高いと被膜表面の接触角は大きくなり、被膜表面の接触角を測定することによって簡便に知ることができる。また2次イオン質量分析装置を用いて被膜表面(~1000Å)のフッ素濃度を直接に測定することもできる。この装置は、5~15keV程度のエネルギーを被膜表面に当て、スパッタリングによって試料から発生する2次イオンを質量分析する方法である。

また、塗膜表面の元素組成分析については、防錆管理 86年11月号340~345頁にESCAを用いて報告されている。

したがって、フッ素含有の該モノマを少量使用することによって被膜中のフッ素含有による効果を最大限に発揮できる特徴がある。このように、被膜表面のフッ素濃度がきわめて高くなることから、フッ素による優れた特性が付与され、被膜表

腐の耐候性、撥水性、耐汚染性、耐食性、低摩擦性を著しく向上させることができる。例えば、塗料用被膜は、酸化チタンなどの顔料によって着色して使用する場合、屋外に露置されても、太陽光線はその大部分が被膜表面で反射され、内部にまでは侵入して行きにくく、耐久性が求められる場合などにおいて、本発明の組成物が効果的に使用される。

一方、基板に接触する面（裏面）はフッ素濃度がほとんど無いために、被膜と基板との密着性が優れる特徴があり、通常のフッ素系塗料の密着性の悪さの問題点が解決されている。このように本発明組成物から、被膜中のフッ素含量を必要度の高いところに多く配置させ、一方必要度の低いところにはフッ素を分布させない塗膜が得られる。

また、かかる（a）の単量体の使用量は共重合体中において3～30重量%であることが必要である。3重量%未満ではフッ素含有による効果が小さい。また、30重量%を越えると次のような理由から良好な被膜を作製することができない。

つぎに（b）成分の脂環族アルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸アルキルエステルのアルキル基が次に例示する脂環族アルキル基によって置換されている化合物を挙げることができる。脂環族アルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、2,2,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ボルニル、iso-ボルニル、ノルボルニル、ノルボルニルメチル、 β -メンチル、 β -フェニチル、1-アダマンチル、2-アダマンチル、3,5-ジメチル-1-アダマンチル、p-メンタン、2-メチルカンファン、 β -メンチール、シクロドデシル、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカ-8-イル、トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカ-4-メチル、3-メチル-1-アダマンチル、8-エチルアダマンチル、8-メチル-5-エチル-1-アダマンチル、3,5,8-トリエチル-1-アダマンチル、3,5-ジメチル-8-エチル-1-アダマンチル、ノルボルネン、オクタヒドロ-4,7-メンタノインデニル、オクタヒドロ-4,7-メンタノインデン-1-イルメチル、p-メンチ

（イ） フッ素含有共重合体は固体であるので、通常、溶剤に溶かし溶液として取り扱う。該単量体の使用量が30重量%を越えると、フッ素含有共重合体の溶液は攪拌時に石鹼のように泡立ち、塗装（コーティング）することが困難となる。

消泡剤を用いることで改善はできるが、消泡剤使用によって耐水性、耐薬品性、耐候性などに悪影響をおよぼす問題が生じやすい。

（ロ） 被膜の機械的強度および硬度が低下しやすい。これは本発明で用いる高級フルオロアルキル（メタ）アクリレートのホモポリマのT_g（ガラス転移温度）が低いために、その使用量が増えると被膜の引っ張り強度、剛性および硬度が低下する。

（ハ） 被膜の摩擦係数が増大し、目的とする低摩擦化を達成できない。

（ニ） 下地基板との接着性が悪くなる。該モノマ量の使用量が多くなるとフッ素含有の被膜が下地基板面にも存在しやすくなり、そのために接着性がわるくなるものと思われる。

ル-8、p-メンチル-2、8-ヒドロキシ-2,6,6-トリメチル-ビシクロ[8,1,1]ヘプタン、8,7,7-トリメチル-4-ヒドロキシ-ビシクロ[4,1,0]ヘプタン-4-イルなどが代表的なものとして例示される。

これらの脂環族アルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルは本発明の被膜の吸水性を低下せしめる効果をもたらすものである。共重合体中にこれを導入することによって被膜中のエステル結合、ウレタン結合等の加水分解性を大幅に低減できる。また、前記（a）成分におけるフッ素を含有することによる効果に影響を与えることはない。すなわち、本発明からなる被膜は低吸水性を有し、長年にわたって、耐候性、撥水性、耐汚染性、低摩擦性などの性能を維持するものである。

かかる（b）成分の使用量は、20～60重量%の範囲が必要である。20重量%未満の場合には、本発明の特徴とする低い吸水性において効果がなく、逆に60重量%を越えると疎水性の大きな分子によって脆くなり、密着性や撥水性および耐候性などが低下する。さらに好ましい範囲は3

0～50重量%である。

次に(c)成分の末端に不飽和基を有するビニル単量体の代表的なものとしては、スチレン、ビニルトルエン、もしくは α -メチルスチレンの如き芳香族系ビニル化合物；酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデンの如きビニルエーテル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*(または*t*)-ブチル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸、もしくはイタコン酸などの不飽和カルボン酸類とC₁～C₁₀なる一価のアルコールとのジエステル類；(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミドもしくはN-アルコキシメチル化(メタ)アクリルアミドの如き(メタ)アクリルアミド類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの如きN、N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類； β アシッドホスホキシ(メタ)アクリレートの如き燐酸基含有(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸も

しくはイタコン酸あるいは水酸基含有ビニル単量体と飽和ポリカルボン酸との等モル付加反応生成物の如き不飽和カルボン酸類；グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アリルグリシジルエーテルあるいは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸と「エピコート1001もしくは1004」(シェル社製 エポキシ樹脂)、「エピクロン200、400、441、850もしくは1050」(大日本インキ社製 エポキシ樹脂)、「アラルダイト6071」(チバガイギー社製 エポキシ樹脂)、または「チッソノックス 221」(チッソ社製 エポキシ樹脂)の如き1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するポリエポキシ化合物とを等モルで付加反応させて得られるエポキシ基含有重合性付加物；重合性不飽和結合およびエポキシ基を有する低分子量のポリエステル樹脂(例えばシェルの「ベオバ」)などが代表的なものとして挙げられる。

これらの使用量は、(a)成分や、(b)成分の使用量の関係から、10～70重量%の範囲で、使用することが必要である。

本発明の以上に挙げた(a)～(c)のビニル単量体からなるフッ素含有共重合体は、ガラス転移温度T_gが30～80℃の範囲であることが好ましい。T_gが30℃未満の場合には硬化被膜の硬度が低く、一方、80℃を越えると硬化被膜が脆くなりすぎるので所望とする性能が得られない。特に好ましくは40～70℃の範囲である。

本発明のフッ素含有共重合体は、以上にあげた(a)～(c)のビニル単量体を用いて公知の重合方法、例えばラジカル発生剤を用いて溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法などによって行うことができる。これらのなかでは溶液重合法が好ましく用いられ、ラジカル発生剤としてはアクリル系モノマの重合に用いられているものであればいずれも使用しうる。代表的なものを挙げれば、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド(DTBPO)、ベンゾ

イルパーオキサイド(BPO)、*t*-ブチルパーベンゾエート(TBPP)、*t*-ブチルパーオクトエート(TBPO)、またはクメンハイドロパーオキサイド(CHP)などが例示される。また使用できる有機溶剤としては、トルエン、キシレン、の如き芳香族系炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルもしくは酢酸セロソルブの如き酢酸エステル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類などのアクリル系塗料に通常使用されているような溶剤であればそのまま使用可能である。また、必要により、*n*-ドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、または*t*-ブチルメルカプタンの如きメルカプタン類；「ジベンテン-T」(日本テルペン化学社製)などの連鎖移動剤を使用することもできる。

また本発明において、前記(a)～(c)の単量体成分から構成される共重合体中に、官能基含有ビニル単量体を3～30重量%の割合で含有することにより、硬化系被覆組成物を得ることができる。3重量%未満の場合には架橋が不十分なた

めに耐久性における効果が充分ではなく、また、逆に30重量%を越える場合には架橋密度が高くなりすぎて被膜が脆くなるという問題や、また、ワニスの安定性が低下したり、塗膜物性の低下などの問題を生じるため好ましくない。この中でさらに好ましい範囲は7~15重量%である。

官能基含有ビニル単量体としては、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、の如きヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸の如き不飽和カルボン酸類；オクチル酸グリシジルエステルもしくはヤシ油脂肪酸グリシジルエステルの如き一価カルボン酸のモノグリシジルエステル類、またはブチルグリシジルエーテル類などで代表されるモノエポキシ化合物との付加物；不飽和カルボン酸のアルキレノキサイド付加物；不飽和カルボン酸アミドおよびそのメチロール化物；重合性不飽和結合を有する低分子量

のポリエステル系樹脂などが代表的なものとして例示される。

また、架橋剤を使用することによって、被膜の耐候性が向上し、本発明の特性を安定して発現することができる。架橋剤は、前記(c)成分中の官能基含有ビニル単量体と反応し架橋構造を構築する。架橋剤としては、共重合体中に含有される前記(c)成分中の官能基含有ビニル単量体と反応しうる官能基を有するものであればどのようなものでもよいが、代表的なものは例えば通常アミノ樹脂と称されるものが挙げられ、それには尿素、チオ尿素、エチレン尿素、メラミンベンゾグアニミンなどとホルムアルデヒドとの共縮合物やそれらの低級アルコール処理物；脂肪族、脂環族ジイソシアネート類やこれらのビュレットタイプ、アダクト体それにトリマ体などのポリイソシアネート類例えば、「パーノックD-750、D-N-950、-970またはD-800」(以上大日本インキ社製)、「タケネートB-820NS、D-110N、D-123NまたはD-140N」

(以上武田薬品社製)、「コロネートL、EHまたは2031」(以上日本ポリウレタン社製)、「デスモジュールL、NまたはHL」(以上バイエル社製)などが好適に使用される。また(ポリ)アミン類、酸無水物類、エポキシ樹脂類、熱反応性フェノール樹脂などが挙げられる。被膜硬化反応には、一般的な触媒、例えばジブチルチンジラウレートなどの反応促進剤も併用できる。架橋剤の配合量としては、前記(a)成分に対して、0.1~50重量%であることが好ましい。0.1重量%未満である場合は、硬化が十分に進んだ被膜が得られず、50重量%を越えると、硬化被膜中のフッ素濃度の低下や、残存する架橋剤によって被膜が可塑化するなどといった傾向がある。そしてこれら架橋剤のうち、ポリイソシアネートを使用する場合は、前記共重合体との配合比としてO_H/NCO=1/0.2~1/1.5(当量比)となる範囲で使用するが、あるいは、共重合体に対し、0.1~40重量%の範囲が好ましく用いられ、硬化条件も常温から加熱まで任意の条件を

選ぶことができる。

基板への被覆組成物のコーティング方法としては、スプレー塗装が一般的であるが、ハケ塗り、ローラー塗りなどいずれの方法でもよい。

このようにして得られた本発明の共重合体およびその硬化系被覆組成物は、そのままクリアーとして使用することもできるし、あるいは顔料を混ぜてエナメル塗料として使用することもできる。

また、必要に応じて、各種の添加剤などを使用することもできる。このような添加剤としては例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、滑剤、レベリング剤などがある。

(実施例)

次に本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明する。実施例および比較例中の「部」は特に誤りのない限り「重量部」を示す。なお、被膜の評価項目と評価方法は次のとおり。

塗装時固形分：フォードカップ15秒設定での固形分(Wt%)。希釈溶剤-MIBK

耐水性(吸水率)：ガラス基板上に塗装した被

膜を14cm×14cmの大きさに剥がしとり、25℃の水に浸漬した後、重量を測定。

光沢値 : 60度鏡面反射率を計測。

グロスメータGM-3M型(村上色彩技術研究所)。

ゴバン目密着性テスト: 1mm角のます目100個をカッターで作成。ニチバンセロテープによる剥離テスト。

エリクセン値 : エリクセン測定機(東洋精機製作所製)により1インチ硬球の押出し深度(mm)をみる。

QUVテスト : 紫外線/結露サイクル促進耐候性試験機(米国Q-パネル社製)を使用。

テスト条件U.V 70℃×8時間 結露 50℃×4時間

屋外暴露 : 建屋屋上に3年間放置した。

実施例 1

攪拌機、コンデンサー、滴下ロート、温度計および窒素ガス吹込み管を備えた2ℓのガラス製四つ口フラスコに、酢酸n-ブチル(以下BACと

略記する)250部、キシレン(以下XYLと略記する)250部を仕込み、窒素ガスで系内を置換した後80±2℃に昇温した。同温度で攪拌を続けながら、1H、1H、2H、2H-ヘプタデカフロロデシルメタクリレート($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_8\text{F}$ (以下17FMと略記する))50部、n-ブチルアクリレート(以下BAと略記する)88.5部、メチルメタアクリレート(以下MMAと略記する)159部、アクリル酸(以下AAと略記する)2.5部、メタアクリル酸トリシクロ(5,2,1.0^{2,6})デカー-8-イル(以下TCDMAと略記する)200部および重合開始剤としてアゾビスイソプロピロニトリル(以下AIBNと略記する)5部からなる混合物を3時間所要して滴下した。滴下終了後1時間攪拌を続け、その後AIBN1部を1時間毎に5回添加した。その後さらに1時間攪拌を続け反応を終了し、不揮発分50wt%、ガードナーホルツ粘度Q、Mn=20,000、Mw/Mn=2.50の含フッ素共重合体溶液を得た。

この含フッ素共重合体溶液120部に対し、酸化チタン(R-550 石原産業社製)40部、メチルイソブチルケトン(以下MIBKと略記する)40部を加えて混合し、フォードカップで15秒になるようにさらにMIBKで希釈した後、ガラス板およびリン酸亜鉛鋼板の基盤上にスプレー塗装し、含フッ素アクリルの被膜を得た。乾燥は10分間セッティングした後、オープン中で80℃で30分間加熱し、さらに室温(25℃)で1週間とした。この含フッ素アクリルの被膜は表1に示すとおり耐水性、耐候性などに優れ、QUV2000hr後も劣化は見られなかった。

実施例 2

実施例1における含フッ素共重合体溶液を得るに際し、TCDMAの代わりにメタアクリル酸n-ボルニル40部、BA101部、MMA146.5部を使用し、以下実施例1と同様にして不揮発分50wt%、ガードナーホルツ粘度Q、Mn=20,000、Mw/Mn=2.30の含フッ素共重合体溶液を得た。さらに実施例1と同様に塗

料化、塗装、乾燥を行い含フッ素アクリルの被膜を得た。この含フッ素アクリルの被膜は表1に示すとおり耐水性、耐候性などに優れ、QUV2000hr後も劣化は見られなかった。

実施例 3

実施例1の含フッ素共重合体溶液を得るに際して使用した四つ口フラスコに、XYL250部、BAC250部を仕込み、窒素ガスで系内を置換した後95±2℃に昇温した。

同温度で攪拌を続けながらモノマ組成として17FM50部、BA151.5部、MMA38部、AA2.5部、TCDMA200部、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート(以下HEMAと略記する)58部を使用し、以下実施例1と同様に重合開始剤を添加して不揮発分50wt%、ガードナーホルツ粘度H、Mn=11,000、Mw/Mn=2.5の含フッ素共重合体溶液を得た。

この含フッ素共重合体溶液80部に、n-ブチル化メラミン樹脂“スーパーベッカミンG-821”(大日本インキ化学工業社製)20部を混合

し、さらに酸化チタンをPWC=40wt%になるように配合し、以下実施例1と同様に希釈、塗装、乾燥を行い含フッ素アクリルの硬化被膜を得た。この含フッ素アクリルの硬化被膜は表1に示すように耐水性、密着性、耐候性などに優れていた。

実施例 4

実施例3で得られた含フッ素共重合体溶液50部、酸化チタン20.5部、イソシアネート化合物としてスミジュールN-75（住友バイエルウレタン社製）5.7部、MIBK23.4部を混合し、以下実施例1と同様に希釈、塗装、乾燥を行い含フッ素アクリルの硬化被膜を得た。この含フッ素アクリルの硬化被膜は表1に示すように耐水性、密着性、耐候性などに優れていた。

実施例 5

実施例3の含フッ素共重合体溶液を得るに際し、BA119部、MMA70.5部、アクリル酸トリシクロ(5, 2, 1, 0^{2,6})デカー-8-イル（以下TCDAと略記する）40部を使用する以

にして不揮発分50wt%、ガードナーホルト粘度T、Mn=10,000、Mw/Mn=2.0の含フッ素共重合体溶液を得た。さらに実施例4と同様に硬化被膜を得た。この硬化被膜は本発明の組成物に比べ吸水性が高く、QUVテスト2000hrにおいて光沢の劣化が見られた。

比較例 2

実施例1の含フッ素共重合体溶液を得るに際して17FM200部、BA70.5部、AA2.5部、TCDMA169部、HEMA58部を使用し、重合温度を95±2℃にする他は実施例1と同様に不揮発分50wt%、ガードナーホルト粘度Q、Mn=9,100、Mw/Mn=1.8の含フッ素共重合体溶液を得た。さらに実施例4と同様に塗料化、塗装、乾燥を行なって硬化被膜を得たが、乾燥被膜にハジキやヘコミが多数あり、平滑な被膜が得られず評価するに至らなかった。

比較例 3

実施例1の含フッ素共重合体溶液を得るに際し

外は実施例3と同様に不揮発分50wt%、ガードナーホルト粘度H、Mn=10,800、Mw/Mn=2.2の含フッ素共重合体溶液を得た。この後、実施例3と同様に塗料化、塗装、乾燥を行い硬化被膜を得た。

評価結果を表1に示したが、実施例3の硬化被膜と同様に耐水性、密着性、耐候性などに優れていた。

実施例 6

実施例5で得られる含フッ素共重合体溶液50部を用いるほかは実施例4と同様の塗料化を行い、以下実施例1と同様に塗装、乾燥を行い含フッ素アクリルの硬化被膜を得た。この含フッ素アクリルの硬化被膜は表1に示すように耐水性、密着性、耐候性などに優れていた。

比較例 1

実施例1の含フッ素共重合体溶液を得るに際して17FM50部、BA108.5部、MMA281部、AA2.5部、HEMA58部を使用し、重合温度を95±2℃にする他は実施例1と同様

て17FM50部、BA39.5部、AA2.5部、TCDMA350部、HEMA58部を使用し、重合温度を95±2℃にする他は実施例1と同様に不揮発分50wt%、ガードナーホルト粘度N、Mn=13,000、Mw/Mn=2.2、樹脂Tg=101℃の含フッ素共重合体溶液を得た。さらに実施例4と同様に塗料化、塗装、乾燥を行って硬化被膜を得たが、この硬化被膜は表1に示したように密着性が大幅に低下した。

表1

		実 験 例						比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
フッ素含有共重合体 組成 (重量部)	フッ素含有単量体	10	10	10	10	10	10	10	40	10
	脂肪族単量体	40	40	40	40	40	40	—	33.8	70
	水酸基含有単量体	—	—	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6	11.6
	ビニル単量体	50	50	38.4	38.4	38.4	38.4	78.4	14.6	8.4
	溶 剤	100	100	100	100	100	100	100	100	100
共 重 合 体 Tg (°C)		70	70	40	40	40	40	40	40	101
ワ ニ ス 粘 度 (ガードナー)		0	N	H	H	H	H	T	Q	N
分 子 量 Mn (万)		2.00	2.00	1.10	1.10	1.08	1.08	10.00	9.10	13.00
O H 基		—	—	50	50	50	50	50	50	50
硬 化 剤 (樹脂名)		—	—	メラミン	イソシアネート	メラミン	イソシアネート	イソシアネート	イソシアネート	イソシアネート
共重合体増液/硬化剤		—	—	80/20	90/10	80/20	90/10	90/10	90/10	90/10
P W C (wt%)		40	40	40	40	40	40	40	40	40
試験時固形分 (wt%) *1		35	35	45	46	45	46	42	45	46
造 粒 外 観		○	○	○	○	○	○	○	×	○
耐水性	吸水率 (wt%) 25°C	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	1.2	評価不可	0.3>
光 沢	60° グロス	85	85	88	88	88	88	88	評価不可	86
密着性	ゴバン目割離テスト	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	評価不可	0/100
	エリクセン値 (mm)	4	4	8<	8<	8<	8<	8<	評価不可	1>
耐熱性	QUV2000hr	95	95	100	100	100	100	83	評価不可	クラック発生
耐候性 光沢保持率 (%)	屋外曝露3年	90	90	96	98	95	97	90	評価不可	クラック発生

*1) フォードカップ15秒設定 : 希釈溶剤 MIBK

4 [発明の効果]

本発明のフッ素含有被覆組成物は、優れた撥水性、耐汚染性、耐食性に加えて、脂環族アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルを用いるために、吸水率が低く、耐候性、耐久性に優れる。

特許出願人 東レ株式会社